



DEUTSCHES
PATENTAMT

②1 Artenzeichen: P 35 10 416.3
②2 Anmeldetag: 22. 3. 85
④3 Offenlegungstag: 25. 9. 88

DE 3510416 A1

⑦1 Anmelder:
Röhm GmbH, 6100 Darmstadt, DE

⑦2 Erfinder:
Riemann, Achim, Dipl.-Chem.-Dr., 3550 Marburg, DE;
Ude, Werner, Dipl.-Ing. Dr., 6100 Darmstadt, DE

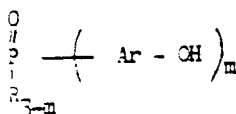
RECEIVED

DEC 17 2001

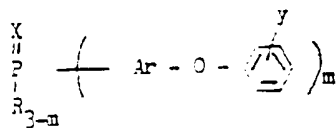
LARRY D. TIMBERLAKE

⑤4 Verfahren zur Herstellung von p-Hydroxyaryphosphinoxiden

Herstellung von p-Hydroxyaryphosphinoxiden der allgemeinen Formel



durch Erhitzen von phosphororganischen Verbindungen der allgemeinen Formel



wobei X = S oder O,
mit anorganischen Basen auf Temperaturen über 200°C.

DE 3510416 A1

Verfahren zur Herstellung von p-Hydroxyarylphosphinoxiden

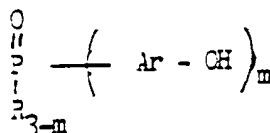
Patentansprüche

5

1.

Verfahren zur Herstellung von p-Hydroxyarylphosphinoxiden der allgemeinen Formel

10



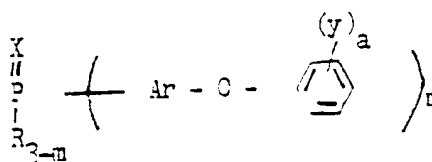
15

worin Ar Arylenreste, R gegebenenfalls substituierte Alkyl-, Cycloalkyl-, Aralkyl- oder Arylreste und m die Zahl 1 oder 2 oder 3 bedeuten,

dadurch gekennzeichnet,

20

daß man phosphororganische Verbindungen der allgemeinen Formel

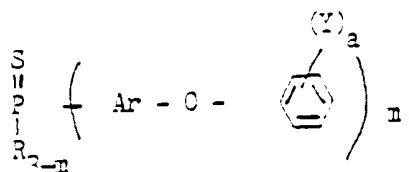


25

worin Ar, R und m die angegebene Bedeutung haben, y ein elektronenanziehender Substituent und a = 0 oder 1 ist, und X für Schwefel oder Sauerstoff steht, mit anorganischen Basen auf eine Temperatur über 200°C erhitzt und das p-Hydroxyarylphosphinoxid aus dem erhaltenen Salz dieser Verbindung mit Säure freisetzt.

30

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß die Umsetzung mit Verbindungen durchgeführt wird,
in denen Ar ein Phenylrest und R ein gegebenenfalls
substituierter Phenylrest ist.
- 5 3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß die Umsetzung mit Verbindungen durchgeführt wird,
in denen Ar ein Phenylrest und R ein gegebenenfalls
substituierter niederer Alkylrest ist.
- 10 4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch
gekennzeichnet, daß die anorganischen Basen Hydroxide
von Alkalien und Erdalkalien sind.
- 15 5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch
gekennzeichnet, daß die Säure zur Freisetzung des
p-Hydroxyarylphosphinoxids aus ihrem Salz eine
Mineralsäure ist.
- 20 6. Tertiäre Arylphosphinsulfide der Formel



- 25 worin Ar Arylenreste, R gegebenenfalls substituierte
Alkyl-, Cycloalkyl-, Aralkyl- oder Arylreste, Y
elektronenanziehende Substituenten, a die Zahl 0 oder
1 und n die Zahl 1 oder 2 oder 3 bedeuten.

7. Tertiäres Arylphosphinsulfid nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß es Bis-(p-phenoxiphenyl)phenylphosphinsulfid ist.

5 8. Tertiäres Arylphosphinsulfid nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß es Tris-(p-phenoxiphenyl)phosphinsulfid ist.

10

15

20

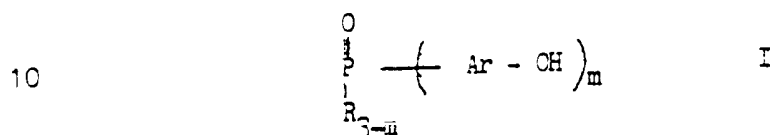
25

30

Verfahren zur Herstellung von p-Hydroxyarylphosphinoxiden

Gebiet der Erfindung

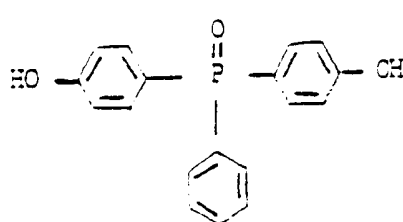
Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von p-Hydroxyarylphosphinoxiden der allgemeinen Formel I



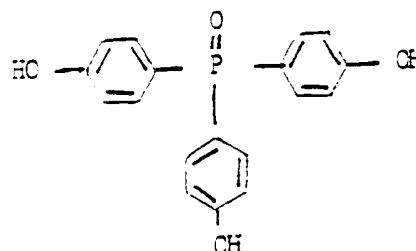
worin Ar Arylen-, insbesondere Phenylreste,
R ein gegebenenfalls substituierter Alkyl- oder
Arylrest, insbesondere Methyl oder Phenyl,
m die Zahl 1 oder 2 oder 3 ist.

Stand der Technik

Beispiele von p-Hydroxyarylphosphinoxiden sind Bis(p-hydroxyphenyl)phenyl-phosphinoxid (II), Tris(p-hydroxyphenyl)phosphinoxid (III) und Bis(p-hydroxyphenyl)methylphosphinoxid (IV) mit den Formeln

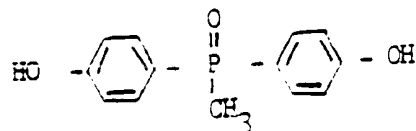


II



III

- 2 -

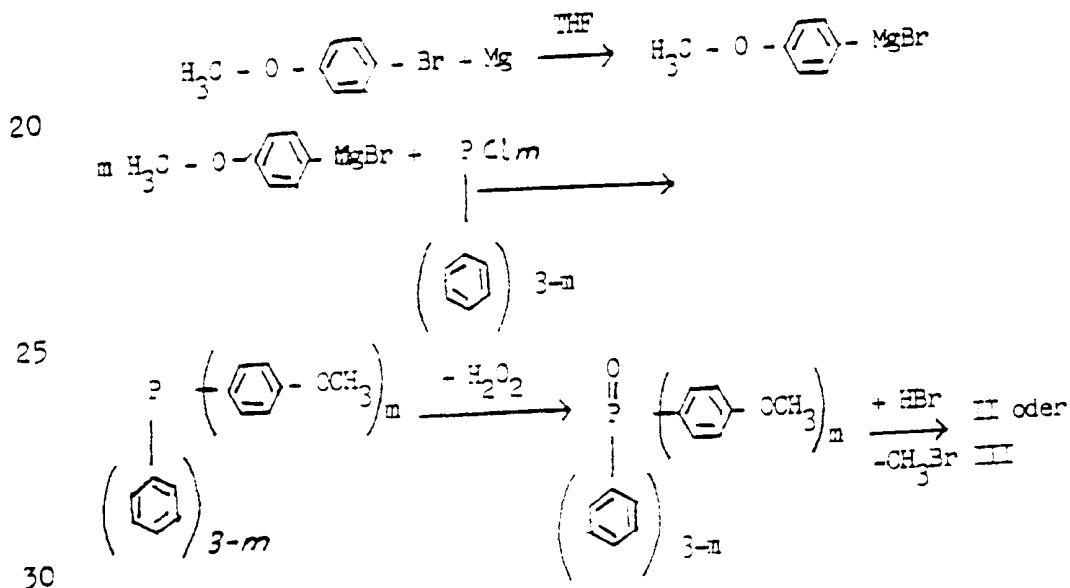


5

IV

Die Hydroxyphenylphosphinoxide werden u.a. als Zwischenprodukte, so z.B. bei der Herstellung von Polymeren, die als schwer- oder unbrennbare, hochtemperaturbeständige Kunststoffe mit hoher Erweichungstemperatur Interesse finden, eingesetzt.

Die Herstellung von mehrfunktionellen p-Hydroxyphenylphosphinoxiden, die insbesondere für die genannte Polymerherstellung Ausgangsverbindungen sind, ist bisher nur mit Hilfe der Grignard-Reaktion bekannt und möglich. Seneor, Valient und Wirth, J.Org.Chem., 25 (1960), Seiten 2001-2006, beschreiben u.a. die Synthese der Verbindungen II und III nach dem Schema:



- 3 -

Auch die von Hashimoto, Furukawa und Kondo, Kobunshi Kagaku, Eng. Ed., Vol. 2, Nr. 9, 1973, Seiten 825-827 (Ref.: C.A. 80, 96 460), angegebene Synthese der Verbindung IV läuft mit Hilfe der Grignard-Reaktion von Phosphortrichlorid aus in einer vielstufigen Arbeitsweise ab.

Die Grignard-Reaktion ist für die technische Herstellung von p-Hydroxyphenylphosphinoxiden, sowohl aus Gründen der Notwendigkeit des Einsatzes teurer Bromverbindungen und anderer teurer Hilfschemikalien, als auch wegen der nicht einfachen Reaktionsführung, ungeeignet. Aus den Angaben von Senear et al. errechnet sich außerdem, daß die Gesamtausbeuten der Verbindungen II und III nach der mehrstufigen Synthese deutlich unter 50 % d.Th. liegen. So ergibt sich nach den günstigsten Herstellungsvarianten für Bis(p-hydroxyphenyl)phenylphosphinoxid eine Ausbeute von 46,2 % und für Tris(p-hydroxyphenyl)phosphinoxid eine solche von 33,5 %.

Aufgabe und Lösung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von p-Hydroxyarylphosphinoxiden der Struktur



worin Ar Arylen, insbesondere Phenylen oder 1,4 bzw.

1,5-Naphthylen, die gegebenenfalls noch einen oder zwei Substituenten, wie Alkyl, insbesondere

- 4 -

- Methyl. enthalten können,
- 5 R Alkyl mit 1 bis 6 C-Atomen, die geradkettig oder verzweigt und auch ungesättigt oder substituiert sein können, insbesondere solche mit 1 bis 4 C-Atomen, wie z.B. Methyl, Äthyl, tert.-Butyl, Allyl, Chlormethyl oder
- R Cycloalkyl, wie z.B. Cyclohexyl, Cyclopentyl, oder
- R Aralkyl, wie Benzyl, oder
- 10 R Aryl, wie beispielsweise Phenyl, Toly, Xyl, oder 1- bzw. 2-Naphtyl, das noch einen oder zwei Substituenten, insbesondere Alkyl, wie z.B. Methyl tragen kann und

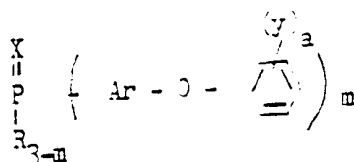
m die Zahl 1, oder 2 oder 3 bedeuten, zu finden, das gestattet diese Verbindungen in hoher Ausbeute, in

15 einem technisch gut beherrschbaren Verfahren und auf wirtschaftliche Art und Weise zu erhalten, so daß z.B. die multifunktionellen p-Hydroxiderivate für die Herstellung preiswerter schwer- bis unbrennbarer, hochtemperaturbeständiger Kunststoffe zur Verfügung stehen.

20 Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß p-Phenoxyarylphosphinsulfide und/oder p-Phenoxyarylphosphinoxide bei Temperaturen über 200°C mit anorganischen Basen, z.B. Alkalihydroxiden, umgesetzt, und die dabei entstandenen p-Hydroxyarylphosphinoxide, nach Ansäuern der aus den Umsetzungsgemischen hergestellten wäßrigen Lösungen, isoliert werden.

25 Überraschenderweise gelingt es in glatter Reaktion die Hydroxylgruppe mit dem billigen Agens NaOH einzuführen, wenn man Phenoxyarylphosphin-Verbindungen der Struktur V

30



V

- 5 -

wobei $X = S$ oder O ,

Ar und R die oben angegebenen Bedeutungen haben, und
 Y ein elektronenanziehender Substituent, der Aromaten
für eine nucleophile Substitution aktiviert, wie
z.B. Cl , NO_2 , SO_3H (s. dazu J. March, Advanced
Organic Chemistry, S. 592; McGraw Hill, 1977) ist,
und

$a = 0$ oder 1 und

$m = 1$ oder 2 oder 3 sein können,

10 einer Natriumhydroxidschmelze unterwirft, wobei das ge-
gebenenfalls substituierte Phenolat abgespalten wird und
dieses dann durch die Hydroxigruppe substituiert wird.
Diese glatte Überführung ist umso Überraschender, als nach
Horner, Hoffmann und Wippel, Ber. 91, 64-65 (1958), tertiäre
15 Phosphinoxide praktisch unter den gleichen Reaktionsbe-
dingungen in Ausbeuten von 80 bis 100 % unter Abspaltung
eines organischen Kohlenwasserstoffrestes zu Phosphinsäuren
umgesetzt werden.

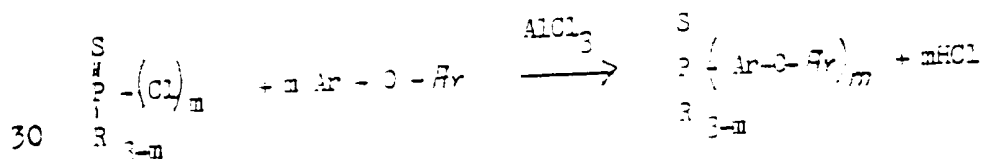
20 Bei dem erfindungsgemäßen Vorgehen wird ebenfalls die Phos-
phinsulfidgruppe in die gewünschte Phosphinoxidstruktur
überführt. Möglicherweise wird bei der Reaktionsführung
zunächst der Schwefel am Phosphor gegen Sauerstoff ausge-
tauscht, so daß die Substitution der Phenolatgruppe durch
25 die Hydroxigruppe eine Reaktion ist, die an der Phosphin-
oxidstruktur abläuft. Jedoch können beide Substitutionen,
nämlich die Substitution des Schwefels durch Sauerstoff und
die Substitution der Phenolatgruppe durch Hydroxid, mecha-
nistisch gesehen, auch gleichzeitig erfolgen.

30

- 2 -

Die als Ausgangsprodukte verwendeten Phenoxiarylphosphin-
sulfide

- der Struktur V sind nicht bekannt, lassen sich jedoch durch Umsetzung von Phosphorhalogensulfiden mit, gegebenenfalls substituieren, Phenylaryläthern in Gegenwart von Friedel-Crafts-Katalysatoren nach analoger Vorgehensweise, wie von Maier in Helv. 47 (1964), 120-132, beschrieben, herstellen. Als Phosphorhalogensulfide werden bevorzugt die billigen und reaktionsfähigen Chlorverbindungen, z.B. Monochlordi-
phenylphosphinsulfid, Dichlorphenylphosphinsulfid, Dichlor-
methylphosphinsulfid, Trichlorphosphinsulfid, eingesetzt. Die, gegebenenfalls weitere, Arylierung dieser Phosphorhalo-
gensulfide mit Arylphenyläthern, und hier insbesondere mit dem preiswerten Diphenyläther oder mit monosubstituierten
Diphenylethern, wobei die Substituenten insbesondere elektro-
nenziehende, wie z.B. Nitro- oder Halogen- oder SO_3H -
Gruppen, sind, wird ebenfalls nach der von Maier beschrie-
benen Methode zu den für die erfindungsgemäße Reaktion benötigten Ausgangsprodukten durchgeführt. Als Friedel-
Crafts-Katalysatoren für die Durchführung der Arylierung
werden z.B. $\text{C}_6\text{H}_5\text{AlCl}_2$, AlBr_3 und vor allem AlCl_3 verwendet. Ausbeute und Reinheit des Reaktionsprodukts hängen stark
vom angewandten Molverhältnis der Reaktionspartner, sowie von der Reaktionstemperatur und der Reaktionszeit ab. Die
Herstellung der Ausgangsprodukte für die Durchführung der
erfindungsgemäßen Reaktion erfolgt nach der Gleichung:



Reaktionsbedingungen und Durchführung der Arylierung sind im Beispiel "Herstellung von Bis(p-phenoxiphenyl)phenylphosphinoxid als Ausgangsverbindung" beschrieben.

Danach können Phenoxiarylphosphinsulfide hergestellt

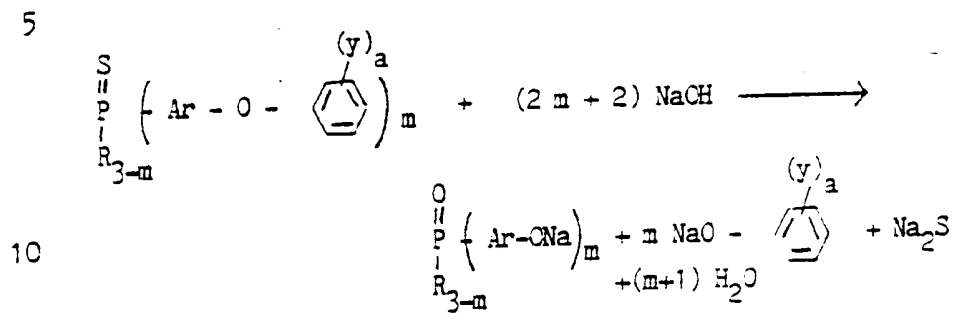
- 5 werden, bei denen R Alkylgruppen, wie z.B. Methyl, Äthyl, oder substituierte Alkylgruppen, wie Chlormethyl, sind. Weiter sind auf diese Weise solche Phenoxiarylphosphinsulfide zugänglich, die als Substituenten R Aalkylgruppen, z.B. Benzyl und Arylgruppen, insbesondere Phenyl und Toly1, 10 besitzen.

Vorteile der Erfindung

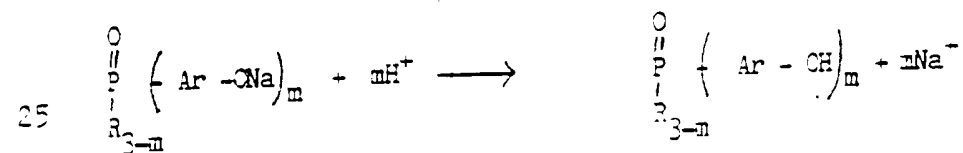
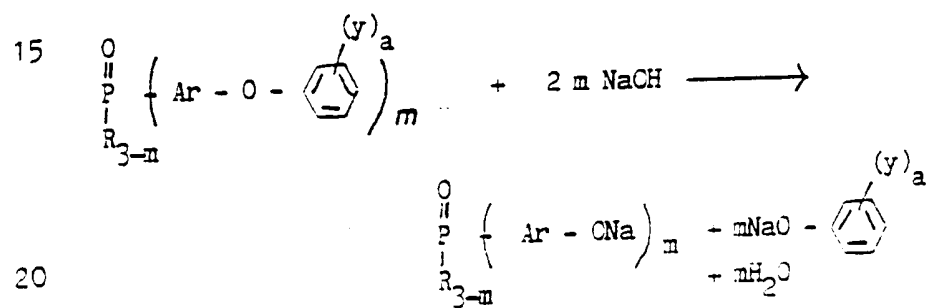
- 15 Gegenüber dem Stand der Technik weist das erfindungsgemäße Verfahren einschließlich des Vorgehens bei der Herstellung der Ausgangsverbindungen, sowohl wirtschaftliche als auch chemisch-technische Vorteile auf. Zum Beispiel ist Di-phenyläther im Vergleich zu Anisol eine preiswerte Chemi-
20 kalie, die nicht wie diese über die teure und aufwendige Grignard-Reaktion an den Phosphor gebunden werden muß. Weiter ist die Überführung des Arylätherphosphinsulfides durch Ätherspaltung in das Hydroxiderivat bei gleichzeitigem Ersatz des Schwefels durch Sauerstoff mit billigen
25 anorganischen Basen reaktionstechnisch einfacher durchführbar, als die Oxidation mit H_2O_2 und die Methylätherspaltung mit teurer und korrosiver Bromwasserstoffsäure. Wie aus den Beispielen hervorgeht, fällt z.B. Bis(p-hydroxiphenyl)-phenylphosphinoxid (II) nach der Friedel-Crafts-Reaktion, der erfindungsgemäßen Ätherspaltung mit gleichzeitiger
30 Überführung des Phosphinsulfids in das Phosphinoxid durch Alkali und der Isolierung in hohen Gesamtausbeuten an. Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich die Hydroxiarylphosphinoxide in fast quantitativer Ausbeute herstellen.

Ausführung der Erfindung

Die Reaktion gemäß der Erfindung verläuft beispielsweise nach folgendem Schema:



oder



Das Verfahren gemäß der Erfindung wird zweckmäßigerweise so durchgeführt, daß man ein Gemisch von möglichst überschüssiger gepulverter Base, z.B. Natriumhydroxid, und dem Diarylätherphosphinsulfid auf erhöhte Temperaturen, d.h. auf Temperaturen höher als 200°C, vorzugsweise 250 bis 400°C, erhitzt.

Die Reaktion kann in Abwesenheit eines Lösungsmittels, d.h. eines inerten Reaktionsmediums, aber auch zur besseren Durchmischung in Anwesenheit eines solchen durchgeführt werden, wobei dann zweckmäßigerweise in einem geschlossenen Reaktionssystem unter einem sich einstellenden, aber relativ niedrigem Eigendruck des Systems gearbeitet wird. Zur Vermeidung unerwünschter Oxidationsreaktionen durch den Luftsauerstoff bei den hohen Temperaturen, wird das Verfahren möglichst unter einer Inertgasatmosphäre ausgeführt.

Als Basen werden bei der Reaktion im wesentlichen starke anorganische Basen verwendet. Anstelle von Natriumhydroxid können beispielsweise andere Alkali- bzw. Erdalkalihydroxide, wie Kaliumhydroxid, Calciumhydroxid oder Bariumhydroxid, eingesetzt werden. Das angewandete Verhältnis von Base zu Ausgangsprodukt kann bei der 1- bis 6-fach stöchiometrischen Menge des basischen Reagenzes liegen.

Die Reaktionsdauer hängt von der Reaktivität der eingesetzten Verbindung ab und kann in Zeitspannen von Minuten bis Stunden liegen. Auch ist die Umsetzungsdauer mit Hilfe der angewandten Temperatur steuerbar. Nach Beendigung der Reaktion wird nach Abkühlung der Reaktionsmasse Wasser zugegeben und diese damit in Lösung gebracht, worauf durch Zugabe von Säuren, vorzugsweise Mineralsäuren, insbesondere Salzsäure oder Schwefelsäure, unter Einstellung eines pH-Wertes ≤ 7 , die p-Hydroxyphenylphosphinoxide in Freiheit gesetzt werden.

BeispieleA) Herstellung von Bis-(p-phenoxiphenyl)phenylphosphinsulfid
(beispielhaft für die Herstellung der Ausgangsverbindungen)

5 In einem 1 l Vierhalskolben mit Rührer, Thermometer,
Tropftrichter und Kühler, der mit einem ^{mit} 10 %iger Natron-
lauge gefüllten Absorptionsturm verbunden war, wurden 204 g
(1,2 mol) Diphenylether und 133,4 g (1,0 mol) $AlCl_3$ vorge-
10 legt. Anschließend wurden 63,3 g (0,3 mol) $C_6H_5PSCl_2$
innerhalb von 5 Minuten bei Raumtemperatur zugetropft. Es
wurde langsam auf 130°C erhitzt und der Ansatz, bis die
HCl-Entwicklung abgeklungen war (ca. 6 Stunden), bei dieser
Temperatur gehalten. Das tiefblaue Reaktionsgemisch wurde
15 auf eine Mischung aus Eis und 1 n HCl gegossen, 100 ml
Methylenchlorid dazugegeben und die Phasen getrennt. Die
wäßrige Phase wurde noch zweimal mit Methylenchlorid
extrahiert. Die vereinigten Methylenchloridphasen wurden im
Rotationsverdampfer eingeeengt und anschließend der über-
20 schüssige Diphenylether im Vakuum abdestilliert. Die
Ausbeute war praktisch quantitativ.

B) Beispiele gemäß der ErfindungBeispiel 1

25 Bis-(p-hydroxiphenyl)phenylphosphinoxid
143 g (0,3 mol) Bis-(p-phenoxiphenyl)phenylphosphinsulfid
wurden in einem 1 l Dreihalskolben, der mit Rührer und
Rückflußkühler versehen war, mit 96 g (2,4 mol) NaOH
30 (gepulvert) versetzt und 4 Stunden bei 300°C gerührt. Nach

- 14 -

Zugabe von zunächst 50 ml und nach 0,5 Stunden weiteren 250 ml Wasser wurde noch 1 Stunde am Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde von wenig unlöslichen Anteilen abfiltriert, das Filtrat mit HCl angesäuert und das Produkt abgesaugt. Der hellbraune Rückstand wurde zur Entfernung des Phenols dreimal mit Wasser ausgekocht und heiß abfiltriert. Das so erhaltene Rohprodukt wurde in 200 ml Methanol gelöst, filtriert, mit H_2O wieder ausgefällt und abgesaugt. Man erhielt 89,3 g (96 %) weißes Bis-(p-hydroxyphenyl)phenylphosphinoxid.

Beispiel 2

Tris(p-hydroxyphenyl)phosphinoxid

114 g (0,2 mol) Tris-(p-phenoxyphenyl)phosphinsulfid wurden in einem 1 l Dreihalskolben, der mit Rührer und Rückflußkühler versehen war, mit 160 g (4 mol) NaOH (gepulvert) versetzt und 5 Stunden bei 300°C gerührt. Nach Zugabe von zunächst 50 ml und nach 1 Stunde weiteren 250 ml Wasser wurde noch 1 Stunde am Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde von den unlöslichen Anteilen abfiltriert, das Filtrat mit HCl angesäuert und das Produkt abgesaugt. Der hellbraune Rückstand wurde zur Entfernung des Phenols dreimal mit Wasser ausgekocht und heiß abfiltriert. Das so erhaltene Rohprodukt wurde in 200 ml Methanol gelöst, filtriert, mit H_2O wieder ausgefällt und abgesaugt. Man erhielt 39 g (60 %) Tris-(p-hydroxyphenyl)phosphinoxid.

